



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 ⁴ C08F 2/00, 2/38, 10/00 C08L 23/02	A1	(11) 国際公開番号 WO 88/ 00212 (43) 国際公開日 1988年1月14日 (14.01.88)
(21) 国際出願番号 PCT/JP87/00468 (22) 国際出願日 1987年7月3日(03. 07. 87) (31) 優先権主張番号 特願昭61-156168 (32) 優先日 1986年7月4日(04. 07. 86) (33) 優先権主張国 JP (71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 三井石油化学工業株式会社 (MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)(JP/JP) 〒100 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo. (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 本間史郎 (HONMA, Shiro)(JP/JP) 〒739-06 広島県大竹市新町二丁目12番35号 Hiroshima. (JP) 宮成研一 (TOMINARI, Kenichi)(JP/JP) 〒740 山口県岩国市富の木町一丁目2番6号 Yamaguchi. (JP) 栗栖正吉 (KURISU, Masayoshi)(JP/JP) 〒739-06 広島県大竹市御園一丁目3番3号 Hiroshima. (JP) (74) 代理人 弁理士 小田島 平吉, 外 (ODAJIMA, Heikichi et al.) 〒107 東京都港区赤坂1丁目9番15号 日本自転車会館 小田島特許事務所 Tokyo. (JP)	(81) 指定国 DE(欧州特許), FR(欧州特許), GB(欧州特許), IT(欧州特許), KR, NL(欧州特許), US. 添付公開書類 国際調査報告書	

(54) Title: POLYOLEFIN COMPOSITION FOR INJECTION MOLDING

(54) 発明の名称 射出成形用ポリオレフィン組成物

(57) Abstract

A polyolefin composition for injection molding which comprises substantially a super-high molecular weight polyethylene such as one having a molecular weight of about 1,650,000 or more and a low molecular weight to high molecular weight polyethylene such as one having a molecular weight of about 1,500 to about 360,000. This composition is produced by a multi-stage polymerization process involving a step of producing super-high molecular weight polyethylene and a step of producing low molecular weight or high molecular weight polyethylene.

(57) 要約

超高分子量ポリエチレン例えば分子量約165万以上の超高分子量ポリエチレンと、低分子量ないし高分子量ポリエチレン例えば分子量約1500~約36万の低分子量ないし高分子量ポリエチレンとから実質的になる射出成形用ポリエチレン組成物である。この組成物は超高分子量ポリエチレンを製造する工程と低分子量ないし高分子量ポリエチレンを製造する工程を含む多段重合法によって製造される。

BEST AVAILABLE COPY

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AT	オーストリア	FR	フランス	MR	モーリタニア
AU	オーストラリア	GA	ガボン	MW	マラウイ
BB	バルバドス	GB	イギリス	NL	オランダ
BE	ベルギー	HU	ハンガリー	NO	ノルウェー
BG	ブルガリア	IT	イタリア	RO	ルーマニア
BJ	ベナン	JP	日本	SD	スーダン
BR	ブラジル	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SE	スウェーデン
CF	中央アフリカ共和国	KR	大韓民国	SN	セネガル
CG	コンゴ	LI	リヒテンシュタイン	SU	ソビエト連邦
CH	スイス	LK	スリランカ	TD	チャード
CM	カメルーン	LU	ルクセンブルグ	TG	トーゴ
DE	西ドイツ	MC	モナコ	US	米国
DK	デンマーク	MG	マダガスカル		
FI	フィンランド	ML	マリ		

射出成形用ポリオレフィン組成物

技術分野

本発明は射出成形用ポリオレフィン組成物に関する。さらに詳しくは、
5 耐摩耗性、耐衝撃性に優れ、且つ層状剝離を生じない射出成形品を得る
に好適な射出成形用ポリオレフィン組成物に関する。

背景技術

超高分子量ポリオレフィン、例えば超高分子量ポリエチレンは、汎用
のポリオレフィン、例えば汎用のポリエチレンに比べ耐衝撃性、耐摩耗
10 性、耐薬品性、引張強度等に優れており、エンジニアリングプラスチック
としてその用途が拡がりつつある。しかしながら、超高分子量ポリエチ
レンは汎用のポリエチレンに比較して熔融粘度が極めて高く流動性が悪
いため、押出成形や射出成形によつて成形することは非常に難しく、成
形性が悪いという欠点がある。

15 それ故、現状においては、超高分子量ポリエチレンからの成形品は、
ほとんど圧縮成形によつて成形されており、一部ロッド等が極く低速で
押出成形されている程度である。

かかる熔融流動性に劣る超高分子量ポリエチレンを通常の射出成形法
によつて成形すると、金型キャビティ内に樹脂が充填される過程で剪断
20 破壊流を生じ、成形品は雲母状に層状剝離を起こし、超高分子量ポリエ
チレンの優れた特性を発揮する成形品が得られないばかりか、むしろ汎
用のポリエチレン成形品にも劣るという結果になるのが常であつた。

特公昭57-30067号公報および特公昭60-58010号公報
には、層状剝離を生じない射出成形法として、樹脂の射出成形前あるい

は射出成形終了前に金型キャビティ容積を僅かに大きくした後、所定容積まで圧縮する方法が提案されている。かかる方法を採用することにより、層状剝離を起こさず、超高分子量ポリエチレン本来の特徴である耐衝撃性、耐摩耗性を具備した射出成形品を得ることが可能になった。しかしながら、かかる方法で射出成形を行うには、金型キャビティ可変機構等

5 構等を具備した射出成形機を用いる必要があり、いずれにしても汎用のポリエチレン射出成形機をそのまま使用することはできない。

一方、超高分子量ポリオレフィンの溶融流動性を改良する方法として、超高分子量ポリオレフィンと低分子量ないし高分子量のポリオレフィンとを混合する方法が提案されている。

10

特公昭46-27064号公報には、平均分子量50万以上のポリエチレンに、密度0.940以上、平均分子量3万~12万のポリエチレン20~50重量%を配合してなる耐摩耗性ポリエチレン樹脂組成物が開示されている。

特公昭47-30293号公報には、中圧法または低圧法により製造されそしてスクリーン押出しが可能な分子量20万以下のポリエチレンに、分子量約100万でスクリーン押出しができない超高分子量ポリエチレンを10~30重量%配合し、この配合物を溶融して均一に混合し、押出成形機により連続的に成形して、農耕機具、土木機械等の土壤接触面に用いる面材の製造方法が開示されている。

15

20

特公昭58-41,309号公報には、粘度平均分子量が50万~15万のポリエチレン85~50重量部と、粘度平均分子量が100万以上で粒度10メッシュ以下の粒状超高分子量ポリエチレン15~50重量部を混和したポリエチレン組成物が開示されている。

特開昭 5 7 - 1 7 7 , 0 3 6 号公報には、分子量 1 0 0 万以上の超高
分子量ポリエチレン 1 0 0 重量部と分子量 5 , 0 0 0 ~ 2 0 , 0 0 0 の低
分子量ポリエチレン 1 0 ~ 6 0 重量部とからなる成形性の改良された超
高分子量ポリエチレン組成物が開示されている。同公開公報には同超高
5 分子量ポリエチレン組成物の成形性は、厚さ 5 0 mm のスラブを圧縮成形
法で成形する場合、超高分子量ポリエチレンのみでは 2 0 0 °C × 3 時間
の成形サイクルを必要したのに対し 2 0 0 °C × 2 時間の成形サイクルに
改善され、またラム押出成形法ではパイプ押出速度が同様に 5 cm / 分
から 1 0 cm / 分に改善されたことが記載されている。

10 特開昭 5 9 - 1 2 6 , 4 4 6 号公報には、超高分子量ポリエチレン樹
脂 9 5 ~ 5 0 重量部と、汎用のポリオレフィン系樹脂 5 ~ 5 0 重量部と
を混合してなる超高分子量ポリエチレン樹脂組成物が開示されている。
同明細書に於いては、該汎用のポリオレフィン系樹脂の実際の具体例と
して、メルトインデツクス 2.5 または 5.0 g / 1 0 分のシラン変性ポ
15 リエチレン樹脂を用いた組成物が開示されている。

15 特公昭 5 8 - 4 1 3 0 9 号公報には、粘度平均分子量が 5 0 万 ~ 1 5
万のポリエチレン 8 5 ~ 5 0 重量部と、粘度平均分子量が 1 0 0 万以上
で粘度 1 0 メツシユ以下の粒状超高分子量ポリエチレン 1 5 ~ 5 0 重量
部を混和したポリエチレン組成物が開示されている。このポリエチレン
組成物は、同公報第 3 欄 1 7 ~ 2 8 行に記載されているとおり超高分子
20 量ポリエチレンの成形性を改善したものではなく、超高分子量ポリエチ
レンの粉粒状態を利用して異方性を減少させ、耐衝撃性の優れた成形品
を与えることを意図している。

以上のポリエチレン樹脂組成物はいずれも、超高分子量ポリエチレン

とそれよりも分子量の低いポリエチレンまたはポリオレフィンとを混合して調製されたものである。

5 一方、特開昭54-94593号公報(米国特許4,414,369に対応)には、固体担体に担持された高められた活性を有するチグラ型触媒を用いて溶媒および水素の存在下にオレフィンを重合させて連続的にポリオレフィンを製造する方法に於て、複数個の反応器を用い、第1
10 段の反応器では反応器上部に不活性ガスを含む気相が存在する状態にて加圧下でオレフィン主単量体と1種又は2種以上のオレフィン共単量体を連続的に供給することにより共重合を行ない、高分子量の重合体粒子が溶媒中に分散している重合反応混合物をその混合物中の成分の一部を
15 実質的に分離することなく且つまた強制移送手段を用いることなく第1段反応器よりも低圧に保持された堅型撹拌槽からなる第2段反応器に差圧で連続的に移送し、第2段撹拌槽ではオレフィン主単量体および水素の存在下撹拌槽上部に気相が存在する状態で連続的に重合を行なつて第1
20 段の重合よりも低分子量の重合体を生成させ、生成した重合体粒子を溶媒中に分散して含有する重合反応混合物を第2段撹拌槽から連続的に拔出し、重合体を回収することを特徴とする広分子量分布を有するポリオレフィンの製造方法が開示されている。

20 特公昭59-10,724号公報(米国特許4336352に対応)には、直列に接続した3基以上の重合器内で分子量の異つたポリエチレンを多段連続重合する方法が開示されている。その目的とするところは、すぐれた物性と成形性を有するポリエチレンを高い生産性で製造することにある。すなわち、成形性については、押出成形とりわけ中空成形におけるダイスウエルが改良されたポリエチレンを製造する方法であり、

射出成形品の改良に関するものではない。また同公報に具体的に記載されている超高分子量ポリエチレンの含有量が10重量%以下でしかも組成物のMIが0.3あるいは極限[η]が2.3~3.0 dl/g(MIに換算して約0.2~0.8)の組成物を射出成形に用いても、超高分子量ポリエチレンの含有量が10重量%以下と非常に少ない。

特公昭46-11349号公報には、第一段階で還元比粘度が30~5のエチレン・ α -オレフィン共重合体を5~30重量%重合し、第二段階で還元比粘度が4.6~1.5のポリエチレン又はエチレン・ α -オレフィン共重合体を重合して前記重合体と均質に混合された重合体を得る方法が開示されている。しかしながらその目的とするところは前記同様びん、ケーブル、管等の押出成形における成形性を改良するものであり、射出成形品の改良に関するものではない。

特開昭57-141409号公報には、マグネシウム化合物とハロゲン化チタンとの反応生成物および有機アルミニウム化合物を成分とする触媒を用いてエチレンの重合またはエチレンと α -オレフィンとの共重合をするにあたり、重合工程として、

(a)工程: α -オレフィン含有量が10重量%以下で、かつ極限粘度[η]が0.3~1.5であるエチレンの重合体または共重合体を形成する工程、

(b)工程: α -オレフィン含有量が30重量%以下で、かつ極限粘度[η]が1.5~7であるエチレンの重合体または共重合体を形成する工程、

(c)工程: α -オレフィン含有量が30重量%以下で、かつ極限粘度[η]が7~40であるエチレンの重合体または共重合体を形成す

る工程、

の三工程を任意の順序で行ない、上記各工程における重合量を、重量比で(a)工程:(b)工程:(c)工程=1:0.1~1.5:0.01~1.2となるように調整して重合反応を行なうことを特徴とするポリエチレンの製造法が開示されている。

5

特開昭58-8713号公報には、

(A) 少なくともマグネシウム原子、ハロゲン原子およびチタン原子を含有する固体触媒成分と

(B) 有機アルミニウム化合物

10

とから得られる触媒系を用いてエチレンと α -オレフィンとを少なくとも二段階で共重合してエチレン系共重合体を製造するにあたり、

(1) そのうちの少なくとも一つ段階において、ハイ・ロード・メルト・インデックスが0.03~10g/10分であり、かつ密度が0.890g/cm³ないし0.905g/cm³未満である共重合体80ないし20重量部を製造し、

15

(2) 第二段階において、メルト・インデックスが10~5000g/10分であり、かつ密度が0.905~0.940g/cm³である共重合体20ないし80重量部を製造し、

20

メルト・インデックスが0.02ないし30g/10分であり、かつ密度が0.890~0.935g/cm³である共重合体を製造することを特徴とするエチレン系共重合体の製造方法が開示されている。

ハイ・ロード・メルト・インデックスはJISK-6760に従って190℃の温度と21.6kgの荷重で測定されたことが同公報に開示されている。

また、特開昭 58-8712 号公報には、上記特開昭 58-8713 号公報に記載されたと同じ触媒を用いる多段重合法において、

(1) そのうちの少なくとも一つの段階において、ハイ・ロード・メルト・インデックスが $0.03 \sim 10 \text{ g}/10 \text{ 分}$ であり、且つ密度が $0.890 \sim 0.935 \text{ g}/\text{cm}^3$ であるエチレンとプロピレンおよび/またはブテン-1 との共重合体 80 ないし 20 重量部を製造し、

(2) 他の少なくとも一つの段階において、メルト・インデックスが $10 \sim 5000 \text{ g}/10 \text{ 分}$ であり、密度が $0.890 \sim 0.940 \text{ g}/\text{cm}^3$ であり、かつモノマーである炭素数が多くとも 12 個の α -オレフィン中に占める炭素数が 5 ~ 12 個の α -オレフィンの含有量が少なくとも 30 モル%であるエチレンと該 α -オレフィンとの共重合体 20 ないし 80 重量部を製造し、メルト・インデックスが 0.02 ないし $30 \text{ g}/10 \text{ 分}$ であり、かつ密度が $0.890 \sim 0.936 \text{ g}/\text{cm}^3$ である共重合体を製造することを特徴とするエチレン系共重合体の製造方法、

が開示されている。

特開昭 59-120605 号公報には、遷移金属成分を含む固体触媒成分と有機金属成分とから成るチーグラ-型触媒を用い、モノマー組成及び水素濃度の異なる 2 段階以上でモノマーを重合して超高分子量ポリエチレン系樹脂を製造するに際し、そのいずれかの段階で水素存在下でプロピレン又はプロピレンを主成分とするモノマー又はブテン-1 又はブテン-1 を主成分とするモノマーを重合して全重合体の 2 ~ 60 重量%のポリプロピレン又はポリブテン-1 成分を製造し、残りの一段階以上で実質的に水素の不存在下でエチレン又はエチレンを主成分とするモ

ノマーを重合して全重合体の98~40重量%の超高分子量ポリエチレン成分を製造することを特徴とする成形加工性の改善された超高分子量ポリエチレン系樹脂の製造方法が開示されている。

さらに、英国特許第1174542号明細書には、気相重合によるか、
5 又はエチレンもしくはエチレンと炭素数3~15の α -オレフィン10重量%とを含有する混合物の気相と分散媒体が接触している懸濁重合によつて、エチレンのホモポリマー又はコポリマーを製造する方法であつて、気相の全容積の0~10%の水素の存在下に全ポリマーの5~30重量%を製造し、そして気相の全容積の20~80%の水素の存在下に
10 全ポリマーの70~95重量%を製造し、その際両重合工程を50~120℃の温度、10気圧(ゲージ)の圧力下、両工程に十分な量で第1工程に存在する触媒の存在下で実施し、そして該触媒として、

- (a) 懸濁重合においては分散媒体1ℓ 当り0.05~3.0ミリモルあるいは気相重合においては反応器容積0.5ℓ 当り0.05~0.3
15 ミリモルの3価の塩素含有化合物および
- (b) 分散媒体又は反応器容積1ℓ 当り、一般式 AlR_3 (ここで各Rは炭素数4~40の炭化水素基を表わす)を有するトリアルキルアルミニウムの形態にあるか、又はトリアルキルアルミニウムもしくは水素化アルキルアルミニウムと炭素数4~20のジオレフィンとの
20 反応生成物の形態にあるアルミニウム0.1~3.0ミリモル、
- を含有する触媒を使用する方法が開示されている。

本願の優先権主張日より後に公開された特開昭61-275313号公報には、

135℃、デカリン中における極限粘度が10~30dl/gであ

り、かつ少なくとも下記の２段階の重合反応によって得られる射出成形性の改良された超高分子量ポリエチレン組成物、

(第１段階)

少なくとも Mg、Ti および／または V を含有する固体触媒成分と有機金属化合物とよりなる触媒により、水素の不存在下または低められた水素濃度でエチレンを重合させ、135℃、デカリン中における極限粘度が 12 ~ 32 dl / g のポリエチレンを 50 ~ 99.5 重量部生成させる工程、

(第２段階)

第１段階より高められた水素濃度下でエチレンを重合させることにより、ポリエチレン 50 ~ 0.5 重量部生成させる工程、

が開示されている。

同様に、本願の優先権主張日より後に公開された欧州公開特許第 0 1 8 6 9 9 5 号公報には、

(a) 少なくともマグネシウム、チタンおよび／またはバナジウムと有機金属化合物を含有する固体成分からなる複合触媒を用いて、水素の非存在下又は低濃度の水素の存在下、エチレンモノマーを重合させて、135℃、デカリン中の極限粘度が 12 ~ 32 dl / g のポリエチレンを 70 ~ 99.5 重量部生成せしめる第１反応段階、および

(b) 新に供給したエチレンモノマーを高濃度の水素の存在下で重合させて、135℃、デカリン中の極限粘度が 0.1 ~ 5 dl / g のポリエチレンを 30 ~ 0.5 重量部生成せしめる第１反応段階、

の少なくとも２段階重合反応からなる、135℃、デカリン中の極限粘度が 10 ~ 30 dl / g である超高分子量ポリエチレンの製造法が開示されて

いる。

本発明の目的は超高分子量ポリオレフィン成分として含みしかも射出成形性に極めて優れた射出成形用ポリオレフィン組成物を提供することにある。

5 本発明の他の目的は超高分子量ポリオレフィンが本来具備する優れた機械的性質、例えば耐摩耗性を損うことなく、層状剝離を生じない射出成形品を得るに好適な射出成形用ポリオレフィン組成物を提供することにある。

本発明のさらに他の目的および利点は以下の説明から明らかとなろう。

10 本発明においていう超高分子量ポリオレフィンは、135℃デカリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]_u$ が10～40 dl/g、好ましくは15～35 dl/gの範囲のものである。

15 本発明においていう他方の低分子量ないし高分子量ポリオレフィンは、135℃デカリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]_h$ が1.0 dl/g未満であり、好ましくは0.1～5 dl/g、より好ましくは0.5～3 dl/gの範囲にあるものである。

20 本発明におけるポリオレフィンは、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテンの如き α -オレフィンの単独重合体又は共重合体である。エチレンの単独重合体又はエチレンと他の α -オレフィン例えばエチレン以外の上記例示の α -オレフィンとからなり、エチレンを主成分として成る共重合体が望ましい。

上記超高分子量ポリオレフィンと低分子量ないし高分子量ポリオレフ

インとの量的割合は、上記超高分子量ポリオレフィンが両ポリオレフィンの総重量に対し15～40重量%を占める範囲、換言すれば上記低分子量ないし高分子量ポリオレフィンが両ポリオレフィンの総重量に対し85～60重量%を占める範囲である。好ましい量的割合は、超高分子量ポリオレフィンが両ポリオレフィンの総重量に対し20～35重量%を占める範囲である。

本発明の射出成形用ポリオレフィン組成物は、上記の如き量的割合で超高分子量ポリオレフィンと低分子量ないし高分子量ポリオレフィンからなる。しかして、本発明の射出成形用ポリオレフィン組成物は、135℃デカリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ cが4.0～10 dl/gの範囲にあり、溶融トルクT(kg・cm)が4.5 kg・cm以下にある。なお、ここで溶融トルクTは、JSRキュラストメーター(今中機械工業KK製)を用いて、温度240℃、圧力5 kg/cm²、振幅15°、振動数6 CPMの条件で測定した値である。

本発明の射出成形用ポリオレフィン組成物は好ましくは $[\eta]$ cが4～9 dl/gの範囲にある。

本発明の射出成形用ポリオレフィン組成物は、超高分子量ポリオレフィンと低分子量ないし高分子量ポリオレフィンを上記割合で配合して調製することもできるが、特定の高活性固体状チタン触媒成分および有機アルミニウム化合物触媒成分から形成される触媒の存在下にオレフィンを多段階で重合せしめる下記する多段階重合法により有利に調製できることが分つた。多段階重合法は、マグネシウム、チタン及びハロゲンを必須成分とする高活性チタン触媒成分(A)及び有機アルミニウム化合物触媒成分(B)から形成されるチーグラ型¹の存在下にオレフィンを多

段階重合させることにより実施される。すなわち少なくとも1つの重合工程において極限粘度 $[\eta]_u$ が $10 \sim 40 \text{ dl/g}$ の超高分子量ポリオレフィンを生成させ、その他の重合において水素の存在下にオレフィンを重合させて極限粘度 $[\eta]_h$ が $0.1 \sim 5 \text{ dl/g}$ の低分子量ないし高分子量ポリオレフィンを生成させた。

使用される特定のチーグラ型触媒は、基本的には固体状チタン触媒成分と有機アルミニウム化合物触媒成分から形成される特定の性状の触媒である。該固体状チタン触媒成分としては、たとえば粒度分布が狭く、平均粒径が 0.01 ないし $5 \mu\text{m}$ 程度であつて、微小球体が数個固着したような高活性微粉末状触媒成分を用いるのが好適である。かかる性状を有する高活性微粉末状チタン触媒成分は、例えば特開昭56-811号開示の固体状チタン触媒成分において、液状状態のマグネシウム化合物と液状状態のチタン化合物を接触させて固体生成物を析出させる際に析出条件を厳密に調整することによつて製造することができる。例えば、該公報開示の方法において、塩化マグネシウムと高級アルコールとを溶解した炭化水素溶液と、四塩化チタンとを低温で混合し、次いで 50 ないし 100°C 程度に昇温して固体生成物を析出させる際に、塩化マグネシウム1モルに対し、 0.01 ないし 0.2 モル程度の微量のモノカルボン酸エステルを共存させるとともに強力な攪拌条件下に該析出を行うものである。さらに必要ならば四塩化チタンで洗浄してもよい。かくして、活性、粒子状共に満足すべき固体触媒成分を得ることができる。かかる触媒成分は、例えばチタンを約1ないし約6重量%程度含有し、ハロゲン/チタン(原子比)が約5ないし約90、マグネシウム/チタン(原子比)が約4ないし約50の範囲にある。

また、上記の如くして調製した該固体状チタン触媒成分のスラリーを高速で剪断処理することにより得られる粒度分布が狭く、平均粒径が通常0.01ないし5 μ m、好ましくは0.05ないし3 μ mの範囲の微小球体も高活性微粉末状チタン触媒成分として好適に用いられる。高速剪断処理の方法としては、具体的にはたとえば不活性ガス雰囲気中で固体状チタン触媒成分のスラリーを市販のホモミキサーを用いて適宜時間処理する方法が採用されている。その際触媒性能の低下防止を目的として、あらかじめチタンと当モル量の有機アルミニウム化合物を添加しておく方法を採用することもできる。さらに、処理後のスラリーを篩いで汜過し、粗粒を除去する方法を採用することもできる。これらの方法によつて、前記微小粒径の高活性微小粉末状チタン触媒成分が得られる。

本発明の射出成形用ポリオレフィン組成物は、上記の如き高活性微粉末状チタン触媒成分と有機アルミニウム化合物触媒成分とを用い、必要に応じ電子供与体を併用してペンタン、ヘキサン、ヘプタン、灯油の如き炭化水素媒体中で通常0ないし100 $^{\circ}$ Cの範囲の温度条件下、少なくとも2段以上の多段階重合工程でオレフィンをスラリー重合することによつて製造することができる。有機アルミニウム化合物触媒成分としては、例えばトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムのようなトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリドのようなジアルキルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリドのようなアルキルアルミニウムセスキクロリド、あるいはこれらの混合物が好適に用いられる。

該オレフィンの多段階重合工程には少なくとも2個以上の重合槽が通常は直列に連結された多段階重合装置が採用され、たとえば2段階重合法、

3 段重合法、・・・n 段重合法が実施される。また、1 個の重合槽で回
分式重合法により多段階重合法を実施することも可能である。該多段階
重合工程のうちの少なくとも 1 個の重合槽においては特定量の超高分子
量ポリオレフィンを生成させることが必要である。該超高分子量ポリオ
レフィンを生成させる重合工程は、第一段重合工程であつてもよいし、
5 中間の重合工程であつてもよいし、また 2 段以上の複数段であつても差
しつかえない。第一段重合工程において超高分子量ポリオレフィンを生
成させるのが重合処理操作及び生成ポリオレフィンの物性の制御の点か
ら好適である。該重合工程においては、全工程で重合されるオレフィンの
10 の 15 ～ 40 重量％を重合させることにより、極限粘度 $[\eta]$ _u(デカリン
溶媒中で 135℃で測定した値)が 10 ～ 40 dl /g の超高分子量ポリ
オレフィンを生成させ、さらには全重合工程で重合されるオレフィンの
18 ～ 37 重量％、とくに 21 ～ 35 重量％を重合させることにより、
極限粘度 $[\eta]$ _uが 15 ～ 35 dl /g、とくに 18 ～ 30 dl /g の超高分
15 子量ポリオレフィンを生成させることが好ましい。

該多段階重合工程において、超高分子量ポリオレフィンを生成させる
重合工程では前記高活性チタン触媒成分(A)及び前記有機アルミニウム
化合物触媒成分(B)からなる触媒の存在下に重合を行うことができる。
重合は気相重合法で実施することもできるし、液相重合法で実施するこ
20 ともできる。いずれの場合にも、超高分子量ポリオレフィンを生成させ
る重合工程では、重合反応は必要に応じて不活性媒体の存在下に実施す
ることができる。たとえば気相重合法は必要に応じて不活性媒体からな
る希釈剤の存在下に実施されえ、液相重合法は必要に応じて不活性媒体
からなる溶媒の存在下に実施されうる。

該超高分子量ポリオレフィンを生成させる重合工程では、触媒として高活性チタン触媒成分(A)を例えば媒体1ℓ当りのチタン原子として約0.001ないし約20ミリグラム原子、とくには約0.005ないし約10ミリグラム原子、有機アルミニウム化合物触媒成分(B)を、Al/Ti(原子比)が約0.1ないし約1000、とくに約1ないし約500となるような割合で使用するのがよい。前記超高分子量ポリオレフィンを生成させる重合工程の温度は通常約-20ないし約120℃、好ましくは約0ないし約100℃、とくに好ましくは約5ないし約95℃の範囲である、また、重合反応の際の圧力は、前記温度で液相重合又は気相重合が可能な圧力範囲であり、例えば大気圧ないし約100kg/cm²、好ましくは大気圧ないし約50kg/cm²の範囲である。また重合工程における重合時間は、前重合ポリオレフィンの生成量が該高活性チタン触媒成分中のチタン1ミリグラム原子当たり約1000g以上、好ましくは約2000g以上となるように設定すればよい。また、該重合工程において、前記超高分子量ポリオレフィンを生成させるためには、該重合反応を水素の不存在下に実施するのが好ましい。さらには、該重合反応を実施後、重合体を不活性媒体雰囲気下で一旦単離し、保存しておくことも可能である。

該超高分子量ポリオレフィンを生成させる重合工程において使用することのできる不活性媒体としては、例えばプロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；ジクロルエタン、メチレンクロリド、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素；あるいはこれらの

混合物などを挙げることができる。とくに脂肪族炭化水素の使用が望ましい。

また、本発明の方法において、極限粘度が10 dl /g未満のポリオレフィン生成させる重合工程においては水素の存在下に残余のオレフィンの重合反応を実施することができる。この重合工程が第一段階の重合工程である場合には、前記高活性チタン触媒成分(A)及び有機アルミニウム化合物触媒成分(B)からなる触媒が供給され、この重合工程が第二段階以降の重合工程である場合には、前段階で生成した重合生成液中に含まれている触媒をそのまま使用することもできるし、必要に応じて前記高活性チタン触媒成分(A)及び／又は有機アルミニウム化合物触媒成分(B)を追加補充しても差しつかえない。この重合工程で重合される原料オレフィンの割合は、全重合工程で重合される全オレフィン成分に対して5ないし70重量%、好ましくは20ないし60重量%、とくに好ましくは25ないし55重量%の範囲である。

この重合工程における水素の供給割合はこの工程に供給されるオレフィン1モルに対して通常は0.01ないし50モル、好ましくは0.05ないし30モルの範囲である。

この重合工程における重合槽内の重合生成液中の各触媒成分の濃度は、重合容積1ℓ当り、前記処理した触媒をチタン原子に換算して約0.001ないし約0.1ミリグラム原子、好ましくは約0.005ないし約0.1ミリグラム原子とし、重合系のAl/Ti(原子比)が約1ないし約1000、好ましくは約2ないし約500となるように調製するのが好ましい。そのために必要に応じ、有機アルミニウム化合物触媒成分(B)を追加使用することができる。重合系には、他に分子量、分子量分布等を調

筋する目的で水素・電子供与体、ハロゲン化炭化水素などを共存させてもよい。

5 重合温度はスラリー重合、気相重合が可能な温度範囲で、かつ約40℃以上、より好ましくは約50ないし約100℃の範囲が好ましい。また、重合圧力は、例えば大気圧ないし約100 kg/cm²、とくには大気圧ないし約50 kg/cm²の範囲が推奨できる。そして重合体の生成量が、チタン触媒成分中のチタン1ミリグラム原子当り約1000g以上、とくには好ましくは約5000g以上となるような重合時間を設定するのがよい。

10 また、この工程は同様に気相重合法で実施することもできるし、液相重合法で実施することもできる。もちろん各重合工程で異なる重合方法を採用することも可能である。液相重合法のうちではスラリー懸濁重合法が好適に採用される。いずれの場合にも、該重合工程では重合反応は通常は不活性媒体の存在下に実施されうる。たとえば気相重合法では不
15 活性媒体希釈剤の存在下に実施され、液相スラリー懸濁重合法で不活性媒体溶媒の存在下に実施されうる。不活性媒体としては前記超高分子量ポリオレフィンを生産させる重合工程において例示した不活性媒体と同じものを例示することができる。

20 最終段階の重合工程で得られるポリオレフィン粗製物[η]_cが通常4.0~10 dl/g、好ましくは4~9 dl/g、熔融トルクが4.5 kg·cm以下となるように重合反応が実施される。

前記多段階重合法は、回分式、半連続式又は連続式のいずれかの方法でも実施することができる。

前記多段階重合法が適用できるオレフィンとしては、エチレン、プロ

ビレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテンなどの α -オレフィンを例示することができ、これらの α -オレフィンの単独重合体の製法に適用することもできるし、二種以上の混合成分からなる共重合体の製法に適用することもできる。これらの α -オレフィンのうちでは、エチレン又はエチレンと他の α -オレフィンとの共重合体であつてエチレン成分を主成分とするエチレン系重合体の製法に本発明の方法を適用するのが好ましい。

本発明の射出成形用ポリオレフィン組成物には、例えば耐熱安定性、耐候安定性、顔料、染料、滑剤、カーボンブラック、タルク、ガラス繊維等の無機充填剤あるいは補強剤、難燃剤、中性子遮蔽剤等通常ポリオレフィンに添加混合される配合剤を本発明の目的を損わない範囲で添加することができる。

発明の効果

本発明の射出成形用ポリオレフィン組成物は超高分子量ポリオレフィン本来が有する優れた機械的性質、例えば耐摩耗性、耐薬品性、滑性、非吸水性等を殆ど損うことなく、しかも超高分子量ポリオレフィンの大きな欠点である汎用の射出成形機を用いた場合の成形不能もしくは発生する成形品の層状剝離の発生を伴うことなく射出成形できるという特徴を有しているので、従来の汎用ポリオレフィンでは耐摩耗性に劣り使用できない分野であつた軸受、ギア、カムに限らず、家電、OA機器等の摺動部材を始め種々の用途に好適に用いることができる。

次に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はその要旨を越えない限りこれらの例に何ら制約されるものではない。

なお、以下の実施例のポリエチレン組成物における低分子量ないし高分子量ポリエチレンの極限粘度 $[\eta]_h$ は下記手法により算出した。

(1) 超高分子量ポリエチレンノ密度 du および最終ポリエチレン組成物の密度 dc を測定する。下記式により、低分子量ないし高分子量ポリエチレンの密度 dh を算出する。

$$dh = \frac{dc - (du \times a)}{b}$$

ここで、 dh 、 dc および du は上記定義のとおりであり、そして

a および b は、最終ポリエチレン組成物中の、それぞれ超高分子量ポリエチレンの割合および低分子量ないし高分子量ポリエチレンの割合である、

(2) 密度 dh を算出する上記低分子量ないし高分子量ポリエチレンを製造する条件と水素分圧を変える他は実質的に同じ重合条件(モノマー組成および触媒を含む)で、種々の極限粘度の低分子量ないし高分子量ポリエチレンを製造し、得られたポリエチレンの極限粘度 $[\eta]$ と密度との関係を求める。

本願発明のポリエチレン組成物における低分子量ないし高分子量ポリエチレンの上記(1)で求めた密度 dh を、上記関係の密度とし、上記関係から極限粘度 $[\eta]_h$ を求める。

(3) 各試料の密度は下記手法に従って求める。アルミ板(3×300×300)、アスベスト板(5×250×250)、ステンレス板(3×220×220)およびポリエステルフィルムをこの順序で重ね合せたものを2組用意する。プレス成形機のプレス面上に、その1組をポリエステルフィルムが上となるように置き、その上に成形用金枠(2×200

×200)を置き、さらにその上に他の1組をポリエステルフィルムが下となるように重ね合せる。

5 金枠に試料を入れ、190℃±℃で8分間非加圧下で試料を溶融し、次いで300kg/cm²の加圧下で5分間成形する。その後、15±2℃/minの冷却速度で60℃まで冷却して、試料を取り出す。この試料を120±0.2℃の恒温油槽に1時間保持したのち、冷却速度1.5℃/minで1時間を要し室温まで冷却する。冷却後試料を取出し、室温で1時間放置後、密度勾配法(ASTM D-1505)にて試料の密度を測定する。

10 実施例1

<触媒調製>

15 無水塩化マグネシウム47.6g(0.5mol)、デカン0.25ℓおよび2-エチルヘキシルアルコール0.23ℓ(1.5mol)を、130℃で2時間加熱反応を行い均一溶液とした後、安息香酸エチル7.4ml(50mmol)を添加した。この均一溶液を-5℃に保持した1.5ℓのTiCl₄に1時間に亘って攪拌下滴下した。使用した反応器はガラス製3ℓのセパラブルフラスコで攪拌速度は950rpmとした。滴下後90℃に昇温し、90℃で2時間の反応を行った。反応終了後、固体部を濾過にて採取し、更にヘキサンにて十分に洗浄し、高活性微粉末状チタン触媒成分を得た。該触媒成分は、3.8wt%のチタン原子を含んでいた。

20

<重 合>

内容積220ℓの重合層2基を直列に連結した連続2段重合装置を使用して連続重合を行った。該連続2段重合装置の第1段目の重合槽(以下、重合槽と略記する)にn-ヘキサン130ℓを加え、60℃に昇温し

た。n-ヘキサン 35ℓ/hr、トリエチルアルミニウム 45mmM/hr、チ
タン触媒をチタン原子として1.0ミリグラム原子/hrおよびエチレン
ガスを4.3Nm³/hrの速度で重合槽1に連続的に導入した。ポンプを
5 用いて重合槽1の重合混合液スラリーを後段の重合槽(以下重合槽2と
略記)に送液し、重合槽1のレベルを130ℓに保った。その際の重合
槽1の重合圧力は4.7kg/cm²Gであつた。

重合槽2には、重合槽1から送られてくる重合混合液スラリーの他に
n-ヘキサン 25ℓ/hrおよびエチレンガス 11.2Nm³/hrの速度で連
続的に導入した。また、水素ガスを適量加えて重合槽2の気相部の組成
10 (モル比)をエチレン 1000に対し、水素 30になるように調節した。
重合反応によつて生成したスラリーを重合槽2の下部よりタイマー弁を
用いて間欠的に拔出し、重合槽2のレベルを120ℓに保った。重合槽
2の重合温度は85℃、重合圧力は7.2kg/cm²であつた。得られたポ
リマーと溶媒は遠心分離機によつて分離し、N₂気流下で乾燥を行った。

15 得られたポリオレフィン組成物の各成分の[η]及び含有率、及び組成
物の[η]、熔融トルクTを以下の方法で測定した。

[η]: 135℃デカリン溶媒中で測定した極限粘度

熔融トルク(T): JSRキュラストメーター(今川機械工業製)を用い、

温度 240℃、圧力 5kg/cm²、振幅 ±3℃、振動数 6CPMで測

20 定した熔融状態の試料の応力トルクである。

<射出成形>

前記ポリオレフィン組成物 100重量部と配合剤としてテトラキス[メ
チレン(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ)ヒドロシンナメー
ト]メタン(商品名 I R G A N O X 1010、日本チバガイギー(株)

製) 0.1 重量部、テトラキス[メチレン(2,4-ジ-tert-ブチルフエ
ニル)-4,4-ビフェニレンジフオスファイト(商品名サンドスタツブ
P-EPQ、SANDOZ社製) 0.1 重量部及びステアリン酸カルシウ
ム(日本油脂(株)製) 0.12 重量部とをヘンシエルミキサーで混合後、
5 射出成形機((株)東芝製 IS-50)を用いて以下の条件下で角板(13
0×120×2mm)を成形し、その後切削して試験片を作成した。

射出成形条件

シリンダー温度(℃): 200 / 230 / 270 / 270; 射出圧力(k
g/cm²): 1次 / 2次 = 1000 / 800
10 サイクル(sec): 1次 / 2次 / 冷却 = 5 / 3 / 25; 射出速度(-): 2
/ 10
SCREW回転数(rpm): 97; 金型温度(℃)
: 水冷(32℃)

試料の物性評価を以下の方法で行った。

15 引張試験: ASTM D 638、但し試験片形状をASTM 4号
及び引張速度を50mm/minとし、降伏点応力(YS: kg/cm²)、
破断点抗張力(TS: kg/cm²)及び破断点伸び(EL: %)を求
めた。

20 アイゾット衝撃強度(kg·cm/cm): ASTM D 256に準じ、ノツ
チ付試験片を用いて行った。

オルゼン剛性(kg/cm²): ASTM D 747に準じて行った。

摩擦摩耗試験: 松原式摩擦摩耗試験機(東洋ボールドウィン製)を用い
て圧縮荷重3.4 kg/cm²、すべり速度30m/minの条件下2
4時間行い、摩耗損量及び摩擦係数を求めた。

外 観 : 成形角板の表面状態を目視により、以下の4段階に評価した。(A)フローマークが全くない。(B)かすかにフローマークが見える。(C)フローマークが見える。(D)全体的にフローマークがある。

- 5 層状剝離: 成形品の先端をナイフで削り、表面が簡単に剝離する場合を(D)、僅かに剝離する場合を(C)、殆ど剝離しない場合を(B)、全く剝離しない場合を(A)として、4段階の評価を行った。

実施例2～6

- 10 実施例1において、重合条件を表1に示すように変更し、超高分子量ポリエチレンと低分子量ないし高分子量ポリエチレンとの重合量比及び分子量を変更した他は、実施例1と同様に実施した。その結果を表2に示す。

参考例1～2

- 15 市販の超高分子量ポリエチレン(商品名ハイゼックス・ミリオン[®] 240M、三井石油化学工業(株)製)を比較例3と同様な方法で三段圧縮タイプのスクリーに換えた射出成形機を用いて射出を行った。

- また市販の射出成形用高密度ポリエチレン(商品名ハイゼックス[®] 2208J、三井石油化学工業(株)製)を実施例1と同様な方法で射出
20 成形を行った。

結果を合わせて表2に示す。

表1. 重合条件

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
第1段目重合条件						
微粒子状チタン触媒(mg原子)	1.0	1.0	1.0	1.0	0.67	1.0
有機アルミニウム化合物(mMol)	45	45	45	45	45	45
温度 (°C)	60	50	40	40	60	50
圧力 (kg/cm ² ・G)	4.7	4.7	4.8	6.3	4.6	4.9
エチレンガス供給速度(Nℓ/hr)	4300	6000	6000	6000	4000	4000
第2段目重合条件						
温度 (°C)	85	65	65	80	80	65
圧力 (kg/cm ² ・G)	7.2	4.1	4.1	7.4	5.2	5.1
エチレンガス供給速度(Nℓ/hr)	11200	18000	18000	15000	10000	7000
気相部のH ₂ /エチレンモル比	30/1000	13/1000	30/1000	10/1000	8/1000	10/1000
ポリオレフィン組成物収量(kg/hr)	12	12	12	12	12	12

表2. ポリオレフィン組成物

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
超高分子量ポリオレフィン $[\eta]_u$	18.3	22.3	26.0	30.0	20.0	23.3
低分子量ないし高分子量ポリオレフィン $[\eta]_h$	0.7	0.8	0.7	0.7	2.0	0.8
ポリオレフィン組成物の性状及び物性						
超高分子量ポリオレフィン含有率(重量%)	21	25	25	25	25	35
低分子量ないし高分子量ポリオレフィン含有率(重量%)	79	75	75	75	75	65
$[\eta]_c(d\ell/g)$	4.7	6.0	5.6	8.5	7.2	8.9
溶融トルクT(kg·cm)	1.0	2.0	1.4	3.0	4.0	4.0
引張試験(YS)(kg·cm ²)	321	362	289	309	261	339
(TS)(kg·cm ²)	178	209	232	222	121	152
(EL)(%)	280	280	230	110	110	230
アイゾット衝撃(kg·cm/cm)	4	.22	9	6	68	70
オルゼン剛性(kg·cm ²)	11300	9500	10900	12200	7700	8100
摩擦係数(μ)	0.13	0.22	0.13	0.15	0.17	0.21
摩擦損量(mg)	0.3	0.2	0.3	0.2	0.2	0.3
外 観	A	A	A	A	A	A
層状剝離	A	A	A	A	A	A

表 2. (続き)

	参考例1	参考例2
超高分子量ポリオレフィン[η] _u 低分子量ないし高分子量ポリオレ フィン[η] _h ポリオレフィン組成物の性状及び物性 超高分子量ポリオレフィン含有率 (重量%) 低分子量ないし高分子量ポリオレ フィン含有率(重量%) [η] _c (dl/g) 溶解トルク T(kg·cm)	240M 18.0 42.0	2208J 1.5
引張試験(Y S)(kg·cm ²) (TS)(kg·cm ²) (EL)(%) アイゾット衝撃(kg·cm/cm) オルゼン剛性(kg·cm ²) 摩擦係数(μ) 摩擦損量(mg) 外 観	242 185 16 NB 6000 0.23 4.6 D	320 200 >500 5 12000 0.19 2.3 A
層状剝離	D	A

請 求 の 範 囲

1. (1) 135℃デカリン溶媒中で測定した極限粘度が10～40
dl/gである超高分子量ポリオレフィンと135℃デカリン溶
媒中で測定した極限粘度が10dl/g未満である低分子量ない
し高分子量ポリオレフィンからなり、
5 し高分子量ポリオレフィンからなり、
- (2) 上記超高分子量ポリオレフィンは該超高分子量ポリオレフィ
ンと上記低分子量ないし高分子量ポリオレフィンとの総重量に
対し15～40重量%の範囲にあり、
- (3) 135℃デカリン溶媒中で測定した極限粘度 $[\eta]$ cが4.0～
10 10dl/gの範囲にあり、そして
- (4) 熔融トルクTが4.5kg・cm以下である、
- ことを特徴とする射出成形用ポリオレフィン組成物。
2. 上記超高分子量ポリオレフィンと低分子量ないし高分子量ポリオ
レフィンとが、マグネシウム、チタン及びハロゲンを必須成分とする高
15 活性チタン触媒成分(A)及び有機アルミニウム化合物触媒成分(B)から
形成されるチーグラ型触媒の存在下に、少なくとも1つの重合工程に
おいてオレフィンを重合させて極限粘度が10～40dl/gの超高分子
量ポリオレフィンを生成させ、その他の重合工程において水素の存在下
にオレフィンを重合させて極限粘度が10dl/g未満の低分子量ないし
20 高分子量のポリオレフィンを生成させる多段階重合法によつて製造され
たものである請求の範囲1記載の射出成形用ポリオレフィン組成物。
3. ポリオレフィンがポリエチレンである請求の範囲1記載の組成物。
4. 超高分子量ポリオレフィンの極限粘度が15～35dl/gである
請求の範囲1記載の組成物。

5. 低分子量ないし高分子量ポリオレフィンの極限粘度が $0.1 \sim 5$ dl / g である請求の範囲 1 記載の組成物。
6. 低分子量ないし高分子量ポリオレフィンの極限粘度が $0.5 \sim 3$ dl / g である請求の範囲 1 記載の組成物。
- 5 7. 超高分子量ポリオレフィンが超高分子量ポリオレフィンと低分子量ないし高分子量ポリオレフィンの総重量に対し $20 \sim 35$ 重量%を占める請求の範囲 1 記載の組成物。
8. $4 \sim 9$ dl / g の極限粘度を示す請求の範囲 1 記載の組成物。
9. (1) 135°C デカリン溶媒中で測定した極限粘度が $10 \sim 40$ dl / g である超高分子量ポリオレフィンと 135°C デカリン溶媒中で測定した極限粘度が 10 dl / g 未満である低分子量ないし高分子量ポリオレフィンからなり、
- 10 (2) 上記超高分子量ポリオレフィンは該超高分子量ポリオレフィンと上記低分子量ないし高分子量ポリオレフィンの総重量に対し $15 \sim 40$ 重量%の範囲にあり、
- 15 (3) 135°C デカリン溶媒中で測定した極限粘度 [η] c が $4.0 \sim 10$ dl / g の範囲にあり、
- (4) 熔融トルク T が $4.5 \text{ kg} \cdot \text{cm}$ 以下であり、そして
- (5) 上記超高分子量ポリオレフィンと低分子量ないし高分子量ポリオレフィンとが、マグネシウム、チタン及びハロゲンを必須成分とする高活性チタン触媒成分 (A) 及び有機アルミニウム化合物触媒成分 (B) から形成されるチーグラ型触媒の存在下に、
- 20 少なくとも 1 つの重合工程においてオレフィンを重合させて極限粘度が $10 \sim 40$ dl / g の超高分子量ポリオレフィンを生成

させ、その他の重合工程において水素の存在下にオレフィンを重合させて極限粘度が10 dl /g未満の低分子量ないし高分子量のポリオレフィンを生成させる多段階重合法によつて製造されたものである、

5 ことを特徴とする射出成形用ポリオレフィン組成物。

10

15

20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No **PCT/JP87/00468**

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ³		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl ⁴	C08F2/00, C08F2/38, C08F10/00, C08L23/02	
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁴		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	C08F2/00, C08F2/38, C08F4/64, C08F10/00, C08F110/00, C08F210/00, C08F23/02	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁵		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴		
Category ⁶	Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸
Y	JP, B, 47-30293 (Nippon Valqua Industries, Ltd.) 7 August 1972 (07. 08. 72) Claim (Family: none)	1-9
Y	JP, B, 46-11349 (Hoechst A.G.) 23 March 1971 (23. 03. 71) Claim (Family: none)	1-9
Y	JP, A, 53-91953 (Tokuyama Soda Co., Ltd.) 12 August 1978 (12. 08. 78) Claim (Family: none)	1, 2, 4-9
Y	JP, A, 56-32506 (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.) 10 March 1981 (10. 03. 81) & US, A, 4,076,172	1-9
Y	JP, A, 57-141409 (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.) 1 September 1982 (01. 09. 82) Claim (Family: none)	1-9
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>¹⁵ Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search ¹		Date of Mailing of this International Search Report ²
August 10, 1987 (10. 08. 87)		August 31, 1987 (31. 08. 87)
International Searching Authority ³		Signature of Authorized Officer ²⁰
Japanese Patent Office		:

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

Y	JP, A, 58-8712 (Showa Denko Kabushiki Kaisha) 18 January 1983 (18. 01. 83) Claim (Family: none)	1-9
Y	JP, A, 58-8713 (Showa Denko Kabushiki Kaisha) 18 January 1983 (18. 01. 83) Claim (Family: none)	1-9
Y	JP, B, 58-41309 (The Furukawa Electric Co., Ltd.) 10 September 1983 (10. 09. 83) Claim (Family: none)	1-9

V. ☐ OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE¹⁰

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. ☐ Claim numbers because they relate to subject matter¹² not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claim numbers because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out¹³, specifically:

VI. ☐ OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING¹⁴

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.

2. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:

3. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:

4. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

Y	JP, A, 59-149907 (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.) 28 August 1984 (28. 08. 84) Claim (Family: none)	1, 2, 4-9
Y	JP, A, 60-49008 (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.) 18 March 1985 (18. 03. 85) Claim (Family: none)	1, 2, 4-9
Y	JP, A, 60-49009 (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.) 18 March 1985 (18. 03. 85) Claim (Family: none)	1, 2, 4-9

V. ☐ OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE ¹⁰

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. ☐ Claim numbers because they relate to subject matter ¹¹ not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claim numbers because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out ¹², specifically:

VI. ☐ OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING ¹¹

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.

2. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:

3. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:

4. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. ⁴ C08F2/00, C08F2/38, C08F10/00, C08L23/02		
II. 国際調査を行った分野		
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料		
分 類 体 系	分 類 記 号	
IPC	C08F2/00, C08F2/38, C08F4/64, C08F10/00, C08F110/00, C08F210/00, C08F23/02	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
Y	JP, B, 47-30293 (日本バルカー工業株式会社) 7. 8月. 1972 (07. 08. 72) 特許請求の範囲の欄 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP, B, 46-11349 (ヘキスト・アタチエンゲゼルシャフト) 23. 3月. 1971 (23. 03. 71) 特許請求の範囲の欄 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP, A, 53-91953 (徳山曹達株式会社) 12. 8月. 1978 (12. 08. 78) 特許請求の範囲の欄 (ファミリーなし)	1, 2, 4-9
Y	JP, A, 56-32506 (旭化成工業株式会社) 10. 3月. 1981 (10. 03. 81) &US, A, 4,076,172	1-9
Y	JP, A, 57-141409 (出光石油化学株式会社)	1-9
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <p>※引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> </div> <div> <p>「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&」 同一パテントファミリーの文献</p> </div> </div>		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
10. 08. 87	31.08.87	
国際調査機関	権限のある職員	4 J 8 3 1 9
日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官	保 倉 行 雄

第2ページから続く情報

	<p>(互換の続き)</p> <p>1. 9月. 1982 (01. 09. 82) 特許請求の範囲の欄 (ファミリーなし)</p> <p>Y JP, A, 58-8712 (昭和電工株式会社) 18. 1月. 1983 (18. 01. 83) 特許請求の範囲の欄 (ファミリーなし)</p> <p>Y JP, A, 58-8713 (昭和電工株式会社) 18. 1月. 1983 (18. 01. 83) 特許請求の範囲の欄 (ファミリーなし)</p>	<p>1-9</p> <p>1-9</p>
<p>V. <input type="checkbox"/> 一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見</p> <p>次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。</p> <p>1. <input type="checkbox"/> 請求の範囲 _____ は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。</p> <p>2. <input type="checkbox"/> 請求の範囲 _____ は、有効な国際調査をすることができる程度にまで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。</p> <p>3. <input type="checkbox"/> 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲でありかつPCT規則6.4(a)第2文の規定に従って起草されていない。</p>		
<p>VI. <input type="checkbox"/> 発明の単一性の要件を満たしていないときの意見</p> <p>次に述べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。</p> <p>1. <input type="checkbox"/> 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。</p> <p>2. <input type="checkbox"/> 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部分しか納付されなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。 請求の範囲 _____</p> <p>3. <input type="checkbox"/> 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。 請求の範囲 _____</p> <p>4. <input type="checkbox"/> 追加して納付すべき手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかった。</p> <p>追加手数料異議の申立てに関する注意</p> <p><input type="checkbox"/> 追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。</p> <p><input type="checkbox"/> 追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかった。</p>		

Ⅲ. 関連する技術に関する文献 (第2ページからの続き)		
引用文献の ファミリー	引用文献名及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
Y	JP, B, 58-41309 (古河電気工業株式会社) 10. 9月. 1983 (10. 09. 83) 特許請求の範囲の欄 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP, A, 59-149907 (出光石油化学株式会社) 28. 8月. 1984 (28. 08. 84) 特許請求の範囲の欄 (ファミリーなし)	1, 2, 4-9
Y	JP, A, 60-49008 (三菱油化株式会社) 18. 3月. 1985 (18. 03. 85) 特許請求の範囲の欄 (ファミリーなし)	1, 2, 4-9
Y	JP, A, 60-49009 (三菱油化株式会社) 18. 3月. 1985 (18. 03. 85) 特許請求の範囲の欄 (ファミリーなし)	1, 2, 4-9

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.